

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22620111151426

廈門大學

硕士学位论文

海水 U、Th 长寿命核素的 MC-ICP-MS 测量方法及台湾海峡 Th 的地球化学行为研究

Long-lived U and Th measurement of MC-ICP-MS in
seawater and geochemical behaviors of Th from the Taiwan
Strait

刘燕娜

指导教师姓名: 邢娜 助理教授

蔡毅华 副教授

专 业 名 称: 环境科学

论文提交日期: 2014 年 11 月

论文答辩时间: 2014 年 11 月

2014年11月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学海洋学系同位素海洋化学)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	1
Abstract.....	3
第一章 绪论	5
1.1 引言	5
1.2 海洋中 U、Th 放射性核素的地球化学行为	6
1.2.1 U 及其地球化学行为.....	6
1.2.2 Th 及其地球化学行为	7
1.3 U、Th 放射性同位素在海洋学上的应用	9
1.3.1 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 不平衡及其在河海界面的应用	9
1.3.2 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 在真光层的颗粒动力学	10
1.3.3 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 估算深层水体的颗粒沉降通量	10
1.3.4 ^{232}Th - ^{230}Th 用于示踪进入海洋的陆源通量	11
1.3.5 $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 在海洋学上的应用	11
1.4 海洋 U、Th 测量方法	12
1.4.1 α 能谱法	12
1.4.2 γ 能谱法.....	12
1.4.3 TIMS 测量	13
1.4.4 MC-ICP-MS 测量.....	14
1.4.5 各测量方法的综合比较.....	15
1.5 本研究目标与创新	17
第二章 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀条件实验	19
2.1 引言	19
2.2 实验方法	19
2.2.1 主要实验耗材.....	19
2.2.2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纯化	20
2.2.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀.....	20

2.2.4 ICP-MS 测量	21
2.3 实验结果	22
2.3.1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纯化	22
2.3.2 共沉淀效率	23
2.4 结论	23
第三章 MC-ICP-MS 的调试	25
3.1 引言	25
3.2 基本构造	25
3.3 测量程序	28
3.3.1 工作参数的选择	28
3.3.2 目标核素的接收杯位置	29
3.4 仪器分析影响因素	30
3.4.1 质量分馏系数的校正	30
3.4.2 法拉第杯与电子倍增器之间的增益校正	34
3.4.3 丰度灵敏度、拖尾影响	35
3.4.4 背景值	35
3.4.5 记忆效应	35
3.5 U 标的同位素比值测量	36
3.6 误差分析	39
3.7 结论	43
第四章 台湾海峡水体 U、Th 的 MC-ICP-MS 测量及 Th 的地球化学行为	44
4.1 引言	44
4.2 样品采集和处理	46
4.2.1 样品的采集	46
4.2.2 样品的处理流程	47
4.2.3 MC-ICP-MS 测量	49
4.2.4 数据处理	50

4.3 结果与讨论.....	50
4.3.1 水文特征.....	50
4.3.2 研究海区 U 的分布.....	54
4.3.3 研究海区 Th 的分布	60
4.3.4 本研究海区 Th 的地球化学行为	65
4.4 结论	76
第五章 结论、不足与展望.....	78
5.1 结论	78
5.2 不足与展望.....	79
参考文献.....	80
附录	96
致谢	97

Contents

Abstract (in Chinese).....	1
Abstract (in English)	3
Chapter 1 Preface	5
1.1 Introduction	5
1.2 Geochemical behaviors of U and Th in oceanography.....	6
1.2.1 Chemical nature and geochemical behavior of U	6
1.2.2 Chemical nature and geochemical behavior of Th	7
1.3 Applications of U and Th in the ocean	9
1.3.1 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium and its application in estuary	9
1.3.2 Particle dynamics of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ in euphotic zone.....	10
1.3.3 Assessment of particle scavenging flux by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in deep sea.....	10
1.3.4 Assessment of terrigenous flux by $^{232}\text{Th}-^{230}\text{Th}$	11
1.3.5 Application of $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ in oceanography	11
1.4 U and Th measurement in oceanography	12
1.4.1 α spectrometry.....	12
1.4.2 γ spectrometry	12
1.4.3 TIMS measurement.....	13
1.4.4 MC-ICP-MS measurement	14
1.4.5 Methods comparison.....	15
1.5 Objectives and innovations	17
Chapter 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation	19
2.1 Introduction	19
2.2 Materials and method	19
2.2.1 Materials	19
2.2.2 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ purification	20
2.2.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation	20

2.2.4 ICP-MS measurement	21
2.3 Results	22
2.3.1 Purified efficiency of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
2.3.2 Efficiency of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation	23
2.4 Summary	23
Chapter 3 Calibrations of MC-ICP-MS	25
3.1 Introduction	25
3.2 Major configurations	25
3.3 Measurement procedures of U standard	28
3.3.1 Operating parameters	28
3.3.2 Collector arrays of target nuclides	29
3.4 Calibrations	30
3.4.1 Calibration of mass fractionation	30
3.4.2 Calibration of IC gain	34
3.4.3 Calibration of abundance sensitivity or tailing	35
3.4.4 Background	35
3.4.5 Memory effect	36
3.5 Measurement of U standard	36
3.6 Error analysis	39
3.7 Summary	43
Chapter 4 U and Th measurement of MC-ICP-MS in seawater and geochemical behaviors of Th in the Taiwan Strait	44
4.1 Introduction	44
4.2 Sampling, analysis and measurement	46
4.2.1 Sampling	46
4.2.2 Preconcentration, separation and purification of U and Th in seawater	47
4.2.3 U and Th measurement of MC-ICP-MS	49
4.2.4 Data analysis	50

4.3 Results and discussion	50
4.3.1 Hydrological characteristics.....	50
4.3.2 Concentrations and distributions of U in the Taiwan Strait	54
4.3.3 Concentrations and distributions of Th in the Taiwan Strait	60
4.3.4 Geochemical behaviors of Th in the Taiwan Strait.....	65
4.4 Summary.....	76
Chapter 5 Conclusions, deficiencies and perspectives	78
5.1 Conclusions	78
5.2 Deficiencies and perspectives	79
References.....	80
Appendix	96
Acknowledgement	97

摘 要

本文在参考国内外相关文献的基础上,通过前期准备、实验设计、仪器调试、方法验证、样品测量、数据比较与分析等一系列过程,成功摸索出用高精密度的高分辨率多接收器电感耦合等离子体质谱技术(HR MC-ICP-MS)测定海水中 U、Th 同位素含量及比值的方法,并将该方法应用于采自 2013 年春季的台湾海峡 C 断面海水样品,进而分析该海域 Th 的地球化学行为。

关于海水中 U、Th 同位素的富集,本研究大胆尝试 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀法。通过一系列体积梯度的条件实验,得到 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入量与海水(已事先酸化至 $\text{pH}=2$) 体积的最佳比例关系为 $0.14 \text{ mol} : 1 \text{ L}$, 此时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀载带海水中 U 的效率约为 50%, 而载带 Th 的效率约为 100%。

用已知同位素含量及比值的 CRM-145 U 标准溶液 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.007253$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0.0000554$) 从质量分馏系数、法拉第杯与电子倍增器之间的增益、丰度灵敏度、拖尾影响、本底、记忆效应等方面调试 MC-ICP-MS。几次不同时间段的测量结果表明, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的精密度基本介于 0.2~0.8% 之间, 准确度小于 0.25%, 满足样品测量要求。

测得了台湾海峡 C 断面表层和 C11 剖面水体的 U、Th 同位素含量和比值。由铀盐关系可知该海域 U 具有高度保守性。端元模型分析表明, 影响该海域 U 分布的主要因素是海水混合作用, 除此之外, 河流输入、大气沉降及沉积物间隙水等的影响均不足 10%, 但其影响程度的相对大小与端元值的选取密切相关。 ^{232}Th 含量高于开阔大洋约两个量级, ^{230}Th 含量与开阔大洋基本一致, 排除水团影响后河流或大气沉降等的陆源影响占主导。

依据 C11 剖面 Th 的分布, 以 300 m 为界, 将水体分为上下两层。上层水体的 ^{232}Th 陆源输入通量为 $77.70 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$, 下层水体为 $38.01 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ 。上层水体的 ^{230}Th 陆源输入份额及速率分别为 84.81% 和 $0.123 \text{ dpm}/(\text{m}^3\cdot\text{a})$, 下层水体的 ^{230}Th 陆源输入份额及速率分别为 57.02% 和 $0.038 \text{ dpm}/(\text{m}^3\cdot\text{a})$ 。C11 剖面各层位的水体累积清除停留时间均不足 10 a。运用一维可逆稳态模型, 发现下层水体的收支基本平衡, 颗粒态 ^{230}Th 占总态的比例约 44%; 而上层水体存在明显的过剩现象, 很可能的原因是大气沉降的作用, 同时沉积物间隙水也可能通过浓度差向上

覆水体扩散。目前仍缺少模型模拟所需的参数支持,尚需在台湾海峡及邻近海域进一步开展颗粒物的沉降速率、Th 的吸附解吸及固液相分配等的横向研究,以明确 U 和 Th 在该海域的地球化学行为。

关键词: MC-ICP-MS; U、Th; 海水; 台湾海峡

Abstract

A method for high precision measurement of seawater U and Th concentrations and isotope ratios with HR MC-IRP-MS (High Resolution Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) was successfully applied in the lab using $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation method to preconcentrate seawater U and Th. Seawater samples were collected in spring 2013 from the Taiwan Strait for the analysis of U and Th concentrations with the newly developed HR MC-ICP-MS method. The geochemical behaviors of U and Th in the Taiwan Strait were then investigated.

The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation method was applied to preconcentrate U and Th in seawater. The results revealed under the optimum volume ratio (0.14 mol : 1 L) of concentrate $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ to pH 2 seawater sample maximum coprecipitation efficiency of U and Th could be achieved as 50% and 100%, respectively.

The CRM-145 U Standard ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.007253$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0.0000554$) was used to calibrate the mass fractionation, IC gain, abundance sensitivity, tailing, background and memory effect of the instrument. Measurements during different periods indicated that the analysis precision of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ was within 0.2~0.8%, while accuracy was better than 0.25%. The test results support the application of the HR MC-ICP-MS method on the analysis of seawater U and Th concentrations and isotope ratios.

U and Th concentrations and isotope ratios were measured along the C transect surface seawater and in the C11 profile in the Taiwan Strait. U behaved conservatively according to the relationship between its concentration and salinity consistent with the oceanic ratio. A three end-members mixing model suggests that open ocean water is the dominant source of U in the Taiwan Strait while river input, dust deposition and the diffusion of sediment pore water account for less than 10% individually. Meanwhile, the model outputs with various assigned U concentration for each end-member still support the above statement but significantly affect the contribution of minor sources. ^{232}Th concentrations are two orders of magnitude higher than that of

open ocean, while ^{230}Th concentrations are in the same order. The major influence of Th isotopic concentration in the Taiwan Strait is dust deposition and, in the less extent, the riverine input. The mixing of oceanic water mass will exert little influence on the distribution of Th isotopes in the Taiwan Strait.

Based on the profiles and the lithogenic contributions of ^{230}Th , the water column in C11 profile is divided into two layers at 300 m depth. The terrestrial input flux of ^{232}Th is $77.70 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ in the upper water column and $38.01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ in the water column between 300 and 1000 m. The terrestrial input rate and terrigenous portion of seawater ^{230}Th are $0.123 \text{ dpm}/(\text{m}^3 \cdot \text{a})$ and 84.81% in the upper water column and $0.038 \text{ dpm}/(\text{m}^3 \cdot \text{a})$ and 57.02% in the lower water column. The Th scavenging residence time in the Station C11 is less than 10 years. With the application of one-dimension reversible steady-state scavenging model, ^{230}Th in the lower water column is in balance between sources and scavenging terms, and particulate ^{230}Th constitutes 44% of the total ^{230}Th concentration. Nevertheless, the ^{230}Th in the upper water column is in significant excess comparing with ^{234}U supported concentration, probably caused by river input or the diffusion of sediment pore water. Further study is urgently warrant to obtain proper parameters, including the sediment settling velocity, Th adsorption coefficient and Th phase partitioning coefficient, etc. to better simulate the Th distribution in the Taiwan Strait and understand the U-Th isotopic geochemistry in the marginal seas.

Keywords: MC-ICP-MS; Uranium; Thorium; Seawater; the Taiwan Strait

第一章 绪论

1.1 引言

天然放射性同位素是指自然界中天然存在的放射性同位素。自然界中存在三个天然放射系，分别为铀系、钍系和锕系，它们分别从 ^{238}U 、 ^{232}Th 及 ^{235}U 开始，经过多次 α 和 β 衰变，最后生成稳定的铅同位素（图 1.1）。

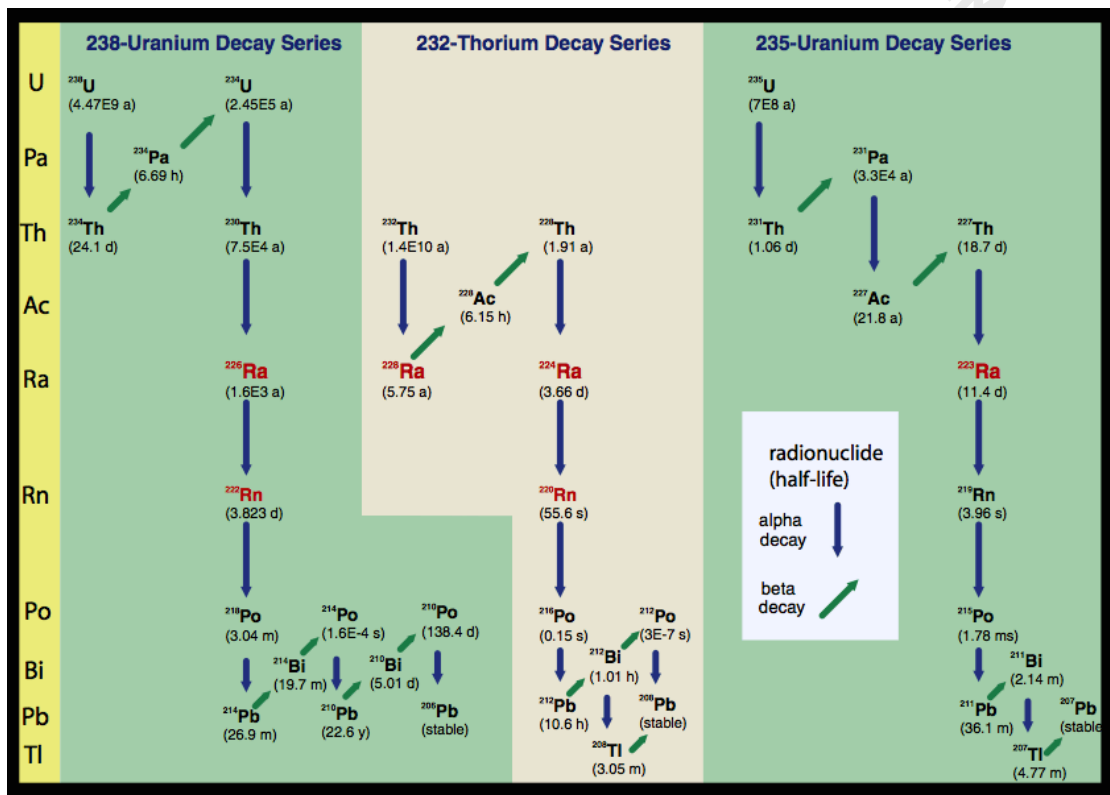


图 1.1 三大天然放射系衰变链

Figure 1.1 Decay chains of three natural radionuclides

(<http://foro.migui.com/vb/showthread.php/11288-¿De-dónde-viene-el-radón>)

海洋环境中的 U 通常具有相对保守性 (Ku 等, 1977; Chen 等, 1986a), 而其子体 Th 却具有强的颗粒活性, 易于从水体吸附到颗粒物上, 随颗粒物的沉降而在底层沉积物中埋藏, 造成水体及沉积物中 U、Th 同位素之间的放射性不平衡 (Bourdon 等, 2003)。这种放射性不平衡已广泛用来示踪海洋中的各种地球

化学过程,如用 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡法研究真光层颗粒动力学(如 Buesseler 等, 1995, 2001, 2006; Bacon 等, 1996; Cai 等, 2010) 和沉积物捕集器中捕集效率的校正(如 Buesseler 等, 1994); 用 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 不平衡法测定深层海水的颗粒沉降通量(如 Okubo 等, 2007a; Hayes 等, 2013a)。此外, U 和 Th 还有其他海洋学上的应用, 如通过海水 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值来研究更新世以来陆地风化的历史(Bacon, 1978; Chabaux 等, 2011); 利用 ^{232}Th 和 ^{230}Th 来源不同的特性, 评估陆源向海洋的输入通量(Woodard 等, 2012; Hayes 等, 2013a); ^{232}Th 和 ^{230}Th 亦可以用于边界清除、颗粒动力学以及平流作用的示踪剂(Anderson 等, 1983; Moran 等, 1997); 通过海水和海底沉积物中 $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ 的比值评估大洋环流的强弱(Yu 等, 1996; McManus 等, 2004)。

1.2 海洋中 U、Th 放射性核素的地球化学行为

1.2.1 U 及其地球化学行为

U 由德国化学家 Martin Heinrich Klaproth 于 1789 年首先发现。自然界中存在的天然 U 同位素分别为 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U , 其半衰期分别为 $(4.468 \pm 0.0024) \times 10^9 \text{ a}$ 、 $(7.038 \pm 0.005) \times 10^8 \text{ a}$ 和 $(2.456 \pm 0.0026) \times 10^5 \text{ a}$ (Jaffey 等, 1971; Cheng 等, 2013), 天然丰度分别为 99.2739%、0.7205% 和 0.0056% (Ivanovich 和 Harmon 编, 陈铁梅译, 1991)。在水环境中, U 主要以+4 价和+6 价存在, 其中 U^{4+} 难溶于水, 而 U^{6+} 易溶于水。在氧化性环境如风化作用下, U^{4+} 首先被氧化成 UO_2^{2+} , 之后进一步发生络合, 最终以稳定的碳酸铀酰离子形式 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 存在 (Langmuir, 1978), 这也是海水中 U 的主要存在形态 (Yamada 等, 1984), 故认为 U 是一种水溶性核素 ($\leq 0.1\%$ 的 ^{238}U 以颗粒态形式存在)。

海水 U 的研究始于上世纪初, Thurber (1962) 通过分析海洋碳酸盐中 U 的含量及比值认为, 海水 ^{234}U 相对于 ^{238}U 过剩。此后, Ku 等 (1977) 利用 α 能谱仪测定大西洋、北冰洋、太平洋和南大洋共 63 份海水样品中的铀浓度, 发现铀浓度与盐度的比值为一恒定值 ($9.34 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$)。此后, Chen 等 (1986a) 用更加精确的 TIMS 技术对大西洋和太平洋海水进行铀盐比关系的测定, 证实了上述规律, 从而认为 U 是保守性元素。进入 21 世纪, 随着多接收器电感耦合等离子

体质谱 (MC-ICP-MS) 高精密度测量技术的应用, 该铀盐比关系在更加宽泛的盐度范围内得到进一步验证 (Delanghe 等, 2002; Robinson 等, 2004; Pates 和 Muir, 2007; Owens 等, 2011; Not 等, 2012)。但该铀盐比关系在部分近岸河口区存在偏差 (如徐丽君等, 1987; Anderson 等, 1995, 1998; Anderson 等, 2007), 因此, 其在近岸海域的应用仍需谨慎。

河流输入是海洋中 U 的最主要来源, 其入海通量约为 1.0×10^{10} g/a, 占海洋中总 U 来源的 90% 左右 (Cochran, 1992; Palmer 和 Edmond, 1993)。不同河流的铀含量不尽相同, 主要受控于流域的岩石类型和化学风化的程度 (Palmer 和 Edmond, 1993)。地下水排放也会将部分 U 输入海洋 (Ivanovich 和 Harmon, 1992; Dunk 等, 2002)。同时, 人为活动也可能影响海洋 U 含量, 如农业生产中大量磷肥的使用, 但是目前仍很难评估其影响程度 (Dunk 等, 2002; Henderson 和 Anderson, 2003)。海洋中 U 可通过沉积物间隙水迁移到次氧化 (Barnes 和 Cochran, 1990) 或还原性沉积物 (Morford 和 Emerson, 1999) 中, U^{6+} 被还原为难溶的 U^{4+} 并被迁出, 该途径迁出的 U 大约占总迁出量的一半以上 (Dunk 等, 2002)。除此之外, 玄武岩的低温风化 (Staudigel 等, 1996)、海底热液 (如 Chen 等, 1986b)、硅质或钙质生物的吸收、多金属铁锰结核或深海粘土的形成等途径也可将部分 U 输出海洋。总体而言, 海洋中 U 的含量基本收支平衡 (表 1.1; Dunk 等, 2002)。

1.2.2 Th 及其地球化学行为

Th 由 Jöns Jakob Berzelius 于 1828 年首先发现。自然界中存在的天然 Th 同位素共有六种, 分别为 ^{234}Th 、 ^{232}Th 、 ^{231}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 和 ^{227}Th , 它们的半衰期分别为 24.1 d、 1.14×10^{10} a、25.6 h、 7.558×10^4 a、1.91 a 和 18.17 d (Jaffey 等, 1971; Cheng 等, 2013), 其中 ^{232}Th 的天然丰度接近 100%。在海洋环境中, Th 主要以 +4 价氧化态 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 存在 (Langmuir 和 Herman, 1980), 若不考虑结晶度, 其在水中的溶解度约为 10^{-9} mol/L (Neck 等, 2003), 被认为是颗粒活性较强的元素。Th 的几种常见的同位素中, ^{232}Th 主要以岩源矿物的形式进入海洋, 而 ^{234}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th 分别来自海洋 ^{238}U 、 ^{234}U 和 ^{226}Ra 的现场 α 放射性衰变 (图 1.1)。由于海洋中 U 的储量及其同位素组成在过去的几千年保持恒定 (Henderson,

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库